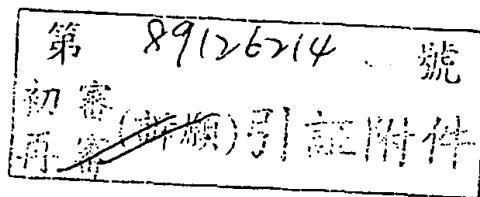


## PRODUCTION OF DIPHENYL CARBONATE

Patent Number: JP61172852  
 Publication date: 1986-08-04  
 Inventor(s): HARANO YOSHIYUKI  
 Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD  
 Requested Patent:  JP61172852  
 Application Number: JP19850013499 19850129  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C07C69/96; C07C68/06  
 EC Classification:  
 Equivalents: JP1878729C, JP6000725B



## Abstract

**PURPOSE:** To obtain a compound useful as a raw material for synthesizing a polycarbonate in high quality easily without fear of coloring, by reacting a dialkyl carbonate with phenol in the presence of an ester exchange reaction catalyst consisting essentially of ferric acetate.

**CONSTITUTION:** A dialkyl carbonate shown by the formula (R-O)2-C=O (R is 1-10C alkyl) is reacted with phenol in the presence of an ester exchange reaction catalyst consisting essentially of ferric acetate at 100-300 deg.C, preferably at 150-250 deg.C to give the aimed diphenyl carbonate. A molar ratio of the dialkyl carbonate and phenol is preferably 1:1-1:10, and the amount of the catalyst used is 0.001-10mol/l, preferably 0.01-0.1mol/l based on the whole reaction mixture.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-172852

⑬ Int.Cl.  
C 07 C 69/96  
68/06  
// B 01 J 31/04 識別記号 庁内整理番号  
Z-7055-4H ⑭ 公開 昭和61年(1986)8月4日  
7158-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 炭酸ジフェニルの製造方法

⑯ 特 願 昭60-13499  
⑰ 出 願 昭60(1985)1月29日

⑱ 発明者 原野嘉行 姫路市余部区上余部500番地  
⑲ 出願人 ダイセル化学工業株式会社  
堺市鉄砲町1番地

明細書

(従来技術およびその問題点)

炭酸ジ・アルキル<sup>フェノール</sup>でエステル交換する反応において使用されるエステル交換反応触媒について多くの研究がなされ種々の触媒系が開発されているがそのほとんどは触媒の反応活性あるいは目的生成物の選択性という面で問題がある。これ等の中で工業的に興味のあるのは特開昭59-123948に記載されているチタン化合物であり反応活性、選択性の面で優れた成績が期待できる。しかしながら、チタン化合物から成る触媒を使用する場合、これらが最終目的物例えばポリカーボネートの赤褐色の着色を起こすという欠点を有する。又特開昭54-48733に記載されている、錫化合物を触媒とする場合も前項のチタン化合物と同様な反応活性、選択性を有するが同時に炭酸ジ・フェニルとはほぼ同程度の沸点を持つ不純物を副生し、この不純物が炭酸ジ・フェニル中に混入する事により、最終目的物の着色を起こすという欠点を有する。

発明の名称

炭酸ジ・フェニルの製造方法

特許請求の範囲

一般式 ( $R \equiv O$ ),  $C = O$  (式中 R は  $C_6$  アルキル基である) で示される炭酸ジ・アルキルをフェノールでエステル交換反応する事により炭酸ジ・フェニルを製造する方法において、酢酸第2鉄を主体とする、エステル交換反応触媒を使用する事を特徴とする炭酸ジ・フェニルの製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は炭酸ジ・アルキル例えば炭酸ジ・メチルをフェノールでエステル交換する事により炭酸ジ・フェニルを製造する方法に関するものであり、炭酸ジ・フェニルはポリカーボネートの合成原料として使用され工業的に非常に重要である。

特開昭61-172852 (2)

(発明の目的)

従って本発明の目的は前述のチタン化合物や錫化合物と同等の反応活性及び選択性を有しきつ最終目的物の着色を起こさない触媒を提供する事にある。

(発明の構成)

即ち本発明は炭酸ジ・アルキルをフェノールでエステル交換反応する事により、炭酸ジ・フェニルを製造する方法に於いて酢酸第2鉄を主体とするエステル交換反応触媒を使用する事により前記欠点なしに炭酸ジ・フェニルの製造を容易にならしめる。

本発明の方法に於いて好ましい炭酸ジ・アルキルは山式に

$(R-O)_2-C=O$  (式中 R は  $C_1 \sim C_6$  - アルキル基である) ----- (1)  
相当するアルキル基であり、炭酸ジ・メチル、炭酸ジ・エチル、炭酸ジ・プロピル、炭酸ジ・イソプロピル、炭酸ジ・ブチル、炭酸ジ・オクチル等である。

や錫化合物を触媒として用いた場合とほぼ同等の反応活性及び選択性で炭酸ジ・フェニルを製造する事が出来、かつ錫化合物を触媒として用いた場合に副生する炭酸ジ・フェニルとほぼ同じ位の沸点を有する不純物の生成が少なくボリカーボネットの原料として優れた品質の炭酸ジ・フェニルを容易に製造する事が出来る。

(実施例)

実施例 1

20段ガラス製オールダッシュ塔の缶にフェノール 2 mol、炭酸ジ・メチル 0.5 mol、ベンゼン 50 ml、酢酸第2鉄 0.025 mol を仕込み反応蒸留を行なった。塔頂部より生成するメタノールとベンゼンをバッチ的に留出しながら 8 時間反応蒸留を実施した。

この間の塔下部の缶温度は 155°C ~ 185°C で変化した。加熱を停止した後缶残留物中にはメチル・フェニルカーボネット 14.1 重量パーセント、炭酸ジ・フェニル 5.4 重量パーセント、炭酸ジ・メチル 6.3 重量パーセント、炭酸ジ・フェニルとほぼ同じ沸点を有する不純物 0.5 重量パーセントが含まれており実施例 1 と比較し約 5 倍の好ましくない不純物が生成している。

炭酸ジ・アルキルとフェノールの比率は任意の比率で変える事が可能であるが好ましくはモル比で 1 : 1 から 1 : 10 で行なう。炭酸ジ・アルキルとフェノールのエステル交換反応は通常平衡反応であり反応をより進行させる目的で生成物の 1 部例えれば生成するアルコールを逆極的あるいはバッチ的に除去しながら実施する。反応温度は通常 100 ~ 300°C で好ましくは 150 ~ 250°C で実施され、仕込み料及びその組成、反応圧力等により決定される。

本発明で使用する酢酸第2鉄を主体とする触媒はその製法等にもよるが通常少量の  $NO_2$ 、 $Mn$ 、 $Na$ 、 $H_2O$  等を含有している。触媒は通常全反応混合物に対し 0.001 ~ 1.0 mol/l、好ましくは 0.01 ~ 0.1 mol/l 添加する。

(発明の効果)

本発明は炭酸ジ・アルキルとフェノールのエステル交換反応触媒として酢酸第2鉄を主体とする触媒を用いる事によりチタン化合物

や錫化合物を触媒として用いた場合とは同様に、炭酸ジ・フェニルとほぼ同じ沸点を有する不純物 0.1 重量パーセントが含まれていた。

比較例 1

触媒としてジーロープテルスズオキサイド 0.025 mol を使用して実施例 1 と同様の反応蒸留を行なった。加熱停止後の缶残留物中にはメチル・フェニルカーボネット 14.8 重量パーセント、炭酸ジ・フェニル 5.4 重量パーセント、炭酸ジ・メチル 6.3 重量パーセント、炭酸ジ・フェニルとほぼ同じ沸点を有する不純物 0.5 重量パーセントが含まれており実施例 1 と比較し約 5 倍の好ましくない不純物が生成している。

比較例 2

触媒としてテトラブロキシタネート 0.025 mol を使用して実施例 1 と同様の反応蒸留を行なった。加熱停止後の缶残留物中にはメチル・フェニルカーボネット 12.4 重量パーセント、炭酸ジ・フェニル 5.9 重量パーセント、炭酸ジ・メチル 6.3 重量パーセント、炭酸ジ・

ブチル0.7重量パーセントが含まれていた。

## 施例 2

20段ガラス製オールダーショウ塔の缶に  
フェノール8mol、炭酸ジーメチル2mol、酢  
酸第2鉄0.02mol、ベンゼン40Lを仕込み  
反応蒸留を行なった。塔頂部より生成したメタ  
ノールとベンゼンの共沸物をバッチ的に留出  
しながら24時間反応蒸留を実施した。留出  
したベンゼン<sup>に見合う量のベンゼン</sup>132Lをバッチ的に塔中段に  
追加仕込んだ蒸留塔缶の温度は165℃から  
190℃の間で変化した。加熱停止後缶残留  
物中にはメチルフェニルカーボネート14.4  
重量パーセント、炭酸ジフェニル1.6.5重  
量パーセント、炭酸ジメチル2.1重量パ  
ーセント、炭酸ジフェニルとほぼ同じ沸点を  
持つ不純物0.1重量パーセントを含んでいた。

## 施例 3

20段オールダーショウ塔の缶にフェノー  
ル8mol、炭酸ジブチル2mol、酢酸第2鉄  
0.03molを仕込み反応蒸留を行なった。

塔頂部より生成したブタノールをバッチ的に  
留出しながら36時間反応蒸留を実施した。  
この間塔下部の缶温度は195℃～215℃  
で変化した。加熱停止後缶残留物中にはブチ  
ルフェニルカーボネート20.9重量パーセン  
ト、炭酸ジフェニル28.9重量パーセント、  
炭酸ジブチル2.6重量パーセント、炭酸ジ  
フェニルとほぼ同様の沸点を持つ不純物  
0.1重量パーセントが含まれていた。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

## 手続補正書(自発)

昭和61年3月31日

特許庁長官 宇賀道郎

## 事件の表示

昭和60年特許願第13499号

## 発明の名称

炭酸ジフェニルの製造方法

## 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区北新町1番地

名称 (290)ダイセル化学工業株式会社

代表者 久保田 美文

## 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の構成及び発明の詳細な説明の構成

## 補正の内容

別紙通りに訂正

「特許請求の範囲」を「一般式( $R-O$ )<sub>n</sub>-C  
-O(式中RはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基である)で示  
される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交  
換反応することにより炭酸ジフェニルを製造する  
方法において、酢酸第2鉄を主体とするエステル  
交換反応触媒を使用することを特徴とする炭酸ジ  
フェニルの製造方法。」とする。

発明の詳細な説明の欄の第3頁下から6行の  
「(R-O)<sub>n</sub>-C-O(式中RはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>)」を  
「(R-O)<sub>n</sub>-C-O(式中RはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>)」に訂  
正する。

同頁下から4行の「アルキル基」を「炭酸ジア  
ルキル」に訂正する。

